

УДК 504.064.3

Ю.Ю. ВИСТАВНА

*Харківська національна академія міського господарства*

## **АНАЛІЗ ТА ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЗАБРУДНЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД МІКРОЗАБРУДНЮВАЧАМИ**

Дослідження мікрозабруднювачів (металів) у воді р.Уди (Харківська обл.) проводилось з використанням стандартних і пасивних методів відбору проб. Результати дослідження свідчать, що для визначення мікро-забруднювачів найбільш ефективними є пасивні методи відбору проб.

Проводились исследования микрозагрязнителей (металлов) в р.Уды (Харьковская обл.) с использованием стандартных и пассивных методов отбора проб воды. Результаты исследования показали, что пассивные методы отбора проб являются более эффективными для определения загрязнения водного объекта металлами.

The research on the occurrence of trace metals in the River Udy (Kharkiv region) has been conducted with using of active and passive methods of water sampling in the flow. The results show the higher efficiency of passive methods, compare to the standard active method of water sampling widely apply in water monitoring.

*Ключові слова:* мікрозабруднювачі, пасивні методи, відбір проб, вода, ефективність.

Мікрозабруднювачі – це штучні речовини або неорганічні хімічні речовини, які попадають у довкілля з відходами життєдіяльності людини і навіть у дуже малих концентраціях є токсичними для людини та інших живих істот [1]. Підвищення рівня життя, економічні перетворення, разом з якими зростають обсяги використання хімічних матеріалів у домогосподарствах, офісах, промислових підприємствах, сільському господарстві, сприяють використанню тисячі видів хімічних речовин, що мають потенціал потрапляти у водні ресурси та питну воду. Ці компоненти не здатні деградувати або слабо деградують в умовах природного середовища і можуть мігрувати у різні компоненти довкілля, потрапляти в їжу, а з нею в живі організми [2-5].

Проблеми забруднення водних об'єктів мікрозабруднювачами широко висвітлено в наукових працях закордонних [1, 8, 9] та вітчизняних вчених [10-12].

У поверхневих водах виявлено різні види мікрозабруднювачів [6-8] (табл.1).

Але більшість видів мікрозабруднювачів внаслідок недосконалості технічного устаткування і аналітичних методів, відсутності нормативів не регулюється або лише частково регулюється природоохоронними законодавствами країн та діючою системою моніторингу.

Державною системою моніторингу України серед мікро-

забруднювачів особлива увага приділяється іонам металів. Попередні дослідження свідчать про існування проблем забруднення металами поверхневих вод України [13], насамперед її промислово-розвинутих регіонів, таких як Донецька, Харківська, Дніпропетровська області, що насамперед пов'язано з процесами видобування, збагачення та переробки різноманітних корисних копалин, виплавка чавуну та сталі, коксохімічні, машинобудівні та хімічні підприємства, численні види транспорту та багато інших джерел викидів у довкілля.

Таблиця 1 – Класифікація мікрозабруднювачів у поверхневих водах

| Клас                                       | Вид   | Потенціальний вплив   | Країна, де виявлено речовини у воді                                    |
|--|---|---|--|
| 1  | 2   | 3   | 4  |
| Фармацевтичні речовини для лікування людей | Антидепресанти<br>Психофармакологічні<br>Стимулятори<br>Кардіологічні<br>Речовини, що впливають на гладку мускулатуру<br>Речовини, що впливають на метаболізм та засвоєння поживних речовин<br>Гормони та їх похідні<br>Протиінфекційні | Біологічна акумуляція в водних істотах, птахів<br>Фемінізація водних істот<br>Зміни репродуктивних функцій водних істот<br>Комбінаційна токсичність щодо водних організмів<br>Потенційний довготривалий ефект на життєві функції істот<br>Ефект, пов'язаний з фармакологічною дією речовин<br>Підвищення токсичності інших хімічних речовин | США<br>Канада<br>Фінляндія<br>Італія<br>Німеччина<br>Іспанія<br>Швеція |
| Ветеринарні ліки                           | Сільське господарство<br>Рибне господарство<br>Домогосподарство   | Зростання стійкості бактерій та вірусів щодо лікарських препаратів  | Німеччина<br>Тайвань   |
| Наркотичні речовини                        | Наркотики органічні та неорганічні  | Потенційна фармакологічна активність речовин та їх токсичний вплив на живі істоти. Можливі передбачені реакції з іншими мікрозабруднювачами   | Великобританія<br>Швейцарія<br>Італія                                  |
| Косметичні продукти                        | Пахощі<br>Консерванти<br>Сонцезахисні фільтри<br>Антисептики  | Вплив на ендокринну систему живих істот<br>Розлади функціонування ендокринної системи   | Великобританія<br>Західні Балкани                                      |
| Промислові домішки                         | Протикорозійні<br>Галогенні гідрокарбонати<br>Пахощі<br>Детергенти  | Біологічна активність і здатність накопичуватися у живих тканинах<br>Ендокринні розлади у людей та інших істот  | США<br>Японія<br>Західні Балкани                                       |

Продовження табл. 1

| 1                            | 2  | 3   | 4                             |
|------------------------------|--|---|-------------------------------|
|                              | Фталати<br>Діоксини<br>β-феноли<br>Харчові домішки                                 | Ракові захворювання   |                               |
| Стероїди                     | Людські та тваринні<br>Рослинні  | -   | США<br>Канада                 |
| Метали                       | Біологічно активні<br>форми<br>Інші форми  | Канцерогенні та мутаген-<br>ні властивості  | Країни ЄС<br>США<br>Україна   |
| Продукти з масел             | Поліциклічні ароматні<br>гідрокарбонати  | Мутагенні та канцероген-<br>ні властивості<br>Хронічний ефект   | США<br>Канада                 |
| Біоциди                      | Пестициди<br>Інсектициди<br>Фунгіциди  | Біологічна акумуляція в<br>живих тканинах<br>Розлади ендокринної<br>системи   | США<br>Іспанія                |
| Дезінфекційні<br>препарати   | Продукти хлору<br>Інші   | Генотоксичні щодо людей<br>та інших істот<br>Канцерогенні   | Канада<br>Греція<br>Туреччина |
| Інженерні нано-<br>матеріали | Нанотрубки<br>Золоті та посріблені<br>нано-частини<br>TiO <sub>2</sub> наночастини | Токсичні та генотоксичні<br>властивості<br>Фізіологічні зміни у жи-<br>вих істотах<br>Порушення ліпідних<br>обмінів | -                             |

Наднормативне знаходження важких металів у поверхневих водах спричиняє порушення репродуктивних функцій, призводить до аномалій розвитку дітей [12].

Особливістю дослідження металів є те, що вони існують у навколишньому середовищі у різних формах: розчиненій, колоїдній, дисперсній та ін. (табл.2).

Метали не деградують і мають здатність накопичуватися у живих тканинах, а їх біологічна активність та токсичність значно залежить від фізико-хімічної форми, яка знаходиться у природних водах [7]. Тому визначення загальної концентрації металів у воді недостатньо інформує про біологічну активність і токсичність цих мікробазобруднювачів.

Попередні дослідження [7, 9] свідчать, що високу токсичність мають вільні іони металів, бо здатні проникати у клітини живих організмів. Визначено, що іони металів завдяки механізму дифузії проникають крізь мембрану клітини та визволяються у цитозолі. Наприклад, іони міді є високотоксичними для живих істот, але сполуки міді з органічними лігандами є малотоксичними.

Таблиця 2 – Фізико-хімічні форми металів у природних водах

| Фізико-хімічна форма         | Приклад   | Форма металу |
|------------------------------|---|--------------|
| Вільні іони металів          | $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$          | Розчинена    |
| Неорганічні сполуки          | $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ; $\text{PbCO}_3^0$        | Розчинена    |
| Слабкі органічні сполуки     | $\text{Zn}^{2+}$ -фульвати                      | Розчинена    |
| Сильні лігандні комплекси    | Fe-сидерофори                                   | Розчинена    |
| Змішані лігандні комплекси   | Фульвові кислоти – Fe-PO <sub>4</sub>           | Розчинена    |
| Колоїдні металеві гідроксиди | $\text{Cu}(\text{OH})_2$                        | Колоїдні     |
| Неорганічні колоїди          | $\text{Cu}^{2+}$ -колоїдні Fe (OH) <sub>3</sub> | Колоїдні     |
| Органічні колоїди            | $\text{Cu}^{2+}$ - гумові кислоти               | Колоїдні     |
| Змішані колоїди              | $\text{Cu}^{2+}$ - органічний шар               | Колоїдні     |
| Адсорбовані                  | $\text{Zn}^{2+}$ - глина                        | Дисперсні    |
| Зв'язані карбонати           | $\text{MnCO}_3$                                 | Дисперсні    |
| Включені у Fe/Mn комплекси   | $\text{Cu}^{2+}$ -MnO <sub>2</sub>              | Дисперсні    |
| Зв'язані у сульфіди          | ZnS   | Дисперсні    |
| Зв'язані у інші сполуки      | Алюмосилікати                                   | Дисперсні    |
| Валентні форми               | Fe(II); Fe(III)                                 | Різні        |
| Органічно-металеві сполуки   | $\text{CH}_3\text{HgCl}$                        | Жиророзчинні |

Знаходження вільних біологічно активних форм металів у воді залежить не тільки від загальної концентрації металів у воді, але і від фізико-хімічних факторів середовища: походження та вміст лігандів у воді; стабільність сполук лігандів; кінетичні реакції; концентрації основних катіонів; окисно-відновного потенціалу; температура; pH; солоність; жорсткість.

Моніторинг металів у поверхневих водах проводиться державними та відомчими установами України, але кількість металів, що аналізуються, досить обмежена. Наприклад, у Харківській області наявність металів у поверхневих водах здійснюється Гідрометеорологічною службою за 2-3 контрольними створами на кожному водному об'єкті. Відбір проб води здійснюється раз на три місяці та контролюється вміст обмеженої кількості металів (Fe, Cu, Cr, Mn). Аналіз проводиться лише на розчинні форми металів стандартними методами відбору проб [14-15], які мають багато недоліків для визначення мікрозабруднювачів [7]. Відомчий моніторинг металів здійснюється насамперед підприємствами, які скидають стічні води у поверхневі водні об'єкти, кількість металів, за якими ведуться спостереження, також обмежена.

До того ж, на більшості установ, які здійснюють моніторинг поверхневих вод використовується застаріле обладнання, що також значно обмежує отримання достовірної інформації щодо наявності різних форм металів та інших мікрозабруднювачів у поверхневих водах.

Крім металів, особливу увагу у системі моніторингу поверхневих вод починають приділяти фармацевтичним речовинам [16-19]. Ці речовини активно досліджують в країнах Європи, Сполучених Штатах

Америци, Японії, Китаю з кінця 80-х років минулого століття. Це стало можливим завдяки розвитку лабораторного устаткування та методів аналітичної хімії [7]. В доступних наукових виданнях було знайдено незначну кількість досліджень щодо наявності цих мікрозабруднювачів у поверхневих водах України. Як стверджують результати досліджень [19, 20], фармацевтичні компоненти в природних водах створюють дійсну загрозу здоров'ю людини і можуть призводити до незворотних змін в екосистемі. Ці мікрозабруднювачі потрапляють у води з багатьох джерел (рисунок) і були навіть знайдені у питній воді [20].

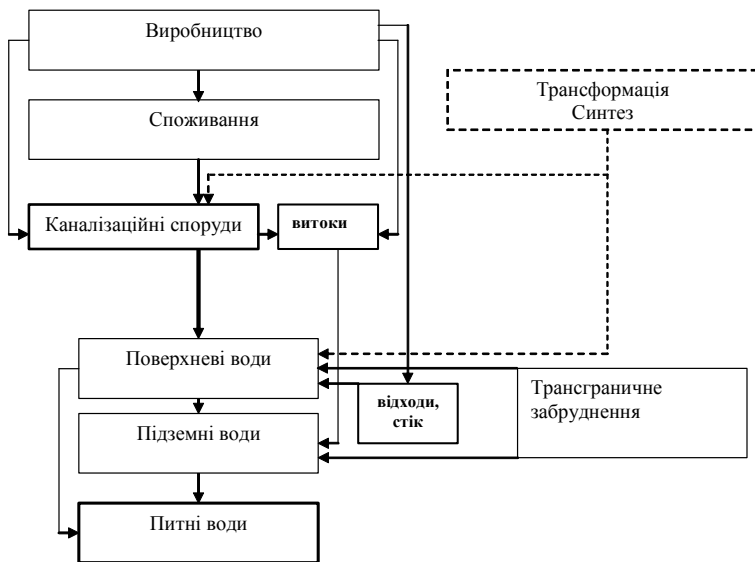


Схема джерел надходження фармацевтичних компонентів у довкілля

В Україні моніторинг поверхневих вод на визначення фармацевтичних компонентів у природних водах обмежено проводиться лише фармацевтичними підприємствами.

Таким чином, в Україні лише епізодично проводиться моніторинг поверхневих вод на біологічно-активні форми металів і фармацевтичні компоненти, причинами є: недостатність наукових досліджень, відсутність граничних допустимих концентрацій для цих речовин та інших нормативів.

Враховуючи, що в деяких країнах, які мають спільні водні ресурси з Україною, виявлено екологічно небезпечні форми мікрозабруднювачів у поверхневих водах і навіть у питній воді, а також визначено негативний вплив цих компонентів на здоров'я людини і стан екосистеми, потрібно включати біологічно активні іони металів і фармацевтичні компоненти в систему моніторингу та проводити наукові дослідження у цьому напрямку.

Робота виконана в рамках проекту «Дніпро», що фінансується Міністерством освіти та науки України і Міністерством закордонних справ Франції, № М 163-2009 від 4 квітня 2009 р.

1.Greenwood R., Mills G., Vrana B., 2007. Passive sampling techniques in Environmental Monitoring. Elsevier, 486 p.

2.Loos R., Gawlik B., Locoro G., Rimaviciute E., 2008. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters, Environ. Pollut., doi: 10.1016/j.envpol.2008.09.20.

3.Senesi G., Baldassarre G., Senesi N., Radina B., 1999. Trace elements inputs into soil by anthropogenic activities and implication for human health. Chemosphere 39 (2), 343-377.

4.Parsapoor A., Khalili M., Mackizadeh R., 2009. The behavior of the trace and rare elements (REE) during hydrothermal alteration in the Rangan area (Central Iran). Journal of Asian Earth Sciences 34, 123-134.

5.Sola-Larranaga C., Navarro-Blasco I., 2009. Chemometric analysis of minerals and trace elements in raw cow milk from the community of Navarra, Spain. Food Chemistry, 112, 189-196.

6.Hing – Biu Lee, Peart T.E., Svoboda L., 2005. Determination of endocrine disrupting phenols, acidic pharmaceuticals and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography – mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1094, 122-129.

7.Buffle, J., Horvai, G., 2000. General concepts. In: Buffle, J., Horvai, G. (Eds.), In Situ Monitoring of Aquatic Systems: Chemical Analysis and Speciation. John Wiley & Sons Ltd, USA, pp.1-17.

8.Robert S., Blanc J., Schafer J., Lavaux G., Abril G., 2004. Metal mobilization in the Gironde Estuary (France) : the role of the soft mud layer in the maximum turbidity zone. Marine Chemistry 87, 1-13p.

9.Janssen C.R., Heijerick D.G., De Schampelaere K.A.C., Allen H.E., 2003. Environmental risk assessment of metals: tools of incorporating bioavailability. Environ. International 28, 793-800.

10.Linnik P. N., 2003. Complexation as the most important factor of in the fate and transport of heavy metals in Dnieper water bodies. *Analytical Bioanalytical Chemistry*. 376, 405-412.

11.Комплексні експедиційні дослідження екологічного стану водних об'єктів басейну р.Уди (Суббасейну р.Сіверський Донець) / О.Г.Васенко, М.Л.Лунгу, Ю.А.Львівська, О.В.Климов та ін.; За ред. О.Г.Васенко. – Харків: ВД «Райдер», 2006. – 156 с.

12.Білецька Е.М. Гігієнічна характеристика важких металів у навколишньому середовищі та їх вплив на репродуктивну функцію жінок: Автореф. дис. ... д-ра мед. наук: 14.02.01. – Донецьк: Укр. наук. гігієн. центр МОЗ України, 1999. – 32 с.

13.Виставна Ю.Ю., Черникова О.Ю. Оцінка впливу чинників водокористування на здоров'я населення в регіонах України // Коммунальное хозяйство городов: Науч.-техн.

сб. Вып.87. – К.: Техніка, 2009. – С.86-91.

14.ГОСТ 17.1.5.05-85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных вод, льда и атмосферных осадков. – М., 1985. – 14 с.

15.ДСТУ ISO 5667-6:2001 (ISO 5667-6:1990, ИДТ.) Настанови щодо відбирання вод з річок та інших водотоків. – К., 2002. – 11 с.

16.Ternes T., 2001. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. Trends in analytical chemistry 8 (20), 419-434.

17.Petrovic M., Barcelo D.,2007. Analysis, fate and removal of pharmaceuticals in the water cycle. Elsevier, 600p.

18.Bendz D., Paxeus N., Ginn T., Loge F., 2005. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Hoje River in Sweden. Journal of Hazardous Materials 122, 195-204.

19.Cleuvers M., 2003. Ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. Toxicology Letters 142, 185-194.

20.Dietrich D.R., Webb S.F., Petry T.,2004. Hot spot pollutants: Pharmaceuticals in the environment. Academic press, 325 p.

*Отримано 22.06.2009*

УДК 628.334.15

Г.И.БЛАГОДАРНАЯ, канд. техн. наук, А.А.ШЕВЧЕНКО

*Харьковская национальная академия городского хозяйства*

## **РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ АНАЭРОБНОЙ ОБРАБОТКИ ОСАДКОВ КАК ИСТОЧНИКА АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГИИ НА МУНИЦИПАЛЬНЫХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЯХ**

Рассматривается развитие технологии анаэробного сбраживания осадков с получением и утилизацией биогаза. Приведена принципиальная схема анаэробного сбраживания осадков на комплексе биологической очистки.

Розглядається розвиток технології анаеробного зброджування осадків з отриманням та утилізацією біогазу. Наведена принципова схема анаеробного зброджування осадків на комплексі біологічної очистки.

Considered development to technologies anaerobic fermentation precipitation with reception and salvaging biological gas. It is brought principle scheme anaerobic fermentation precipitation on complex biological peelings.

*Ключевые слова:* биогаз, анаэробное сбраживание, осадки, утилизация, биологическая очистка.

За последние годы в Украине при ежегодном росте цен на энергоносители и значительном повышении экологических требований к загрязнению атмосферы, почвы, водоемов, а также возрастающем риске отключений и аварий в энергосистемах возрастает интерес отечественных специалистов к выбору рациональных технологий по переработке и утилизации осадков сточных вод [1, 2].

Осуществление мероприятий по повышению эффективности использования энергии на муниципальных очистных сооружениях имеет